Ueber die

Einwirkung von Phosphoroxychlorid

und

Phosphorsulfochlorid

auf

einige aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät zu Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Paul Rudert,

Apotheker, aus Dresden.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0081

Einleitung.

Durch Ersatz der Hydroxylgruppen der Säuren durch einen Aminrest entstehen Säureamide, welche je nach ihrer Abkunft organischer, anorganischer oder gemischter Natur sein können.

Von rein organischen Säureamiden ist eine grosse Anzahl dargestellt worden.

Das Erste künstlich gewonnene, und zugleich überhaupt der erste durch Menschenhand synthetisch dargestellte organische Körper war das Carbamid, der Harnstoff. Es fiel bekanntlich dieser epochemachenden Entdeckung Wöhlers im Jahre 1828 die alte Anschauung, als könnten organische Verbindungen nur unter dem direkten Einfluss des Lebensprozesses gebildet werden, zum Opfer.

Von rein anorganischen Amiden sind nur solche der Säuren des Schwefels und, besonderes zahlreich, solche der Phosphorsäuren bekannt.

Von organischen Amiden anorganischer Säuren wurden dargestellt:

das Borsäureanilid $B_2O_3 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$,

das Phosphorigsäuranilid $OP\overset{H}{(C_6H_5NH)_2}$,

das Phosphorsäureanilid $OP(C_6H_5NH)_3$,

das Thiophosphorsäureanilid $SP(C_6H_5NH)_3$ und

das Arsensäureanilid $OAs(C_6H_5NH)(OH)_2$ [1])

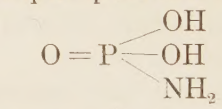
---

[1]) Comptes rendues LVI.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gemacht, die Kenntniss dieser noch wenig bekannten Klasse von Verbindungen zu erweitern und studirte zu dem Zwecke die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid, den Chloriden der Ortho- resp. Sulfophosphorsäure, auf Toluidin und Naphthylamin.

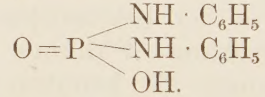
Wie bei allen mehrbasischen Säuren, so können auch in der dreibasischen Phosphorsäure die Hydroxylgruppen nur theilweise durch Amidreste vertreten sein. Es entstehen auf diese Weise Amidosäuren, wie z. B.:

die Monamidophosphorsäure



oder:

die Dianilidophosphorsäure



Während die Säureamide der aliphatischen Reihe kaum noch schwachen Säurecharakter tragen, die aromatischen sogar ganz indifferente Körper sind, bilden die Amidosäuren, vermöge ihrer noch vorhandenen Hydroxylgruppen, wohlcharakterisirte Salze.

Auch von diesen Amidosäuren gelang es mir, einige darzustellen und zu charakterisiren. Dieselben sollen später behandelt werden.

Es sei mir gestattet, des Näheren auf die Geschichte der Säureamide resp. Anilide und der Amido- resp. Anilidosäuren einzugehen.

Rein anorganische Säureamide und Amidosäuren sind, wie oben erwähnt, nur von Schwefel- und Phosphorsäuren hergestellt worden.

So entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäure-Chloride und auf Anhydrid:

die **Sulfaminsäure** $SO_2<^{NH_2}_{OH}$,

das **Sulfamid** $SO_2<^{NH_2}_{NH_2}$ und

die **Imidosulfosäure** $^{SO_2OH}_{SO_2OH}>NH$.

Die Imidosulfosäure kann man sich entstanden denken aus gleichen Molekülen Schwefelsäure und saurem schwefelsaurem Ammon durch Wasseraustritt:

$$\begin{matrix} HO \cdot SO_2 \cdot OH \\ H_4NO \cdot SO_2OH \end{matrix} - 2H_2O = NH<^{SO_2OH}_{SO_2OH}$$

Die Säure ist in freiem Zustande wenig beständig.

Durch Wasseraufnahme geht sie, unter Schwefelsäureabspaltung, in Sulfaminsäure über, welche grosse wasserfreie, luftbeständige Krystalle bildet, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist und stark sauren Charakter besitzt.

Beim Zusammenleiten von Ammoniakgas und Schwefeldioxyd bildet sich wahrscheinlich die **amidoschweflige Säure:** $HSO_2 \cdot NH_2$.

Nach Schiffs Angaben soll das Amid der schwefligen Säure, $SO<^{NH_2}_{NH_2}$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid entstehen. A. Michaelis wies indess nach, dass auf diese Weise nur Schwefelstickstoff, Chlorammonium, schwefligsaures und polythionsaures Ammoniak gebildet wird.

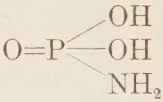
Von den entsprechenden Verbindungen der Phosphorsäuren sind sowohl solche der Ortho- und

Thiophosphorsäure, als auch der Pyrophosphorsäure und der condensirten Phosphorsäuren dargestellt worden.

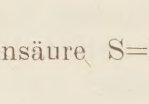
Von der Ortho- resp. Thiophosphorsäure leiten sich ab:

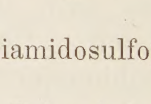
die **Monamidophosphorsäure,**
die **Sulfophosphaminsäure,**
die **Diamidothiophosphorsäure,**
das **Phosphorsäureimidoamid,**
die **Triamidophosphorsäure,**
die **Triamidothiophosphorsäure** und
das **Phosphorsäurenitril.**

Die Monamidophosphorsäure.



entsteht nach Schiff beim Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniak.

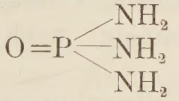
Die entsprechende Schwefelverbindung, die Thiophosphaminsäure  welche nur in ihren Salzen bekannt ist, bildet sich nach Gladstone's und Holme's Angaben[1]) beim Schütteln von Phosphorsulfochlorid mit verdünntem Ammoniak.

Eine Diamidoorthophosphorsäure ist bis jetzt noch nicht erhalten, wohl aber ist die Diamidosulfophosphorsäure, und zwar ebenfalls von beiden obigen englischen Chemikern, hergestellt worden. Die Diamidosulfophosphorsäure  entsteht durch Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit Ammoniakgas.

[1]) Quaterly journal of the Chemical Society of London. 3. 1.

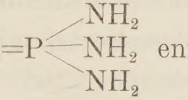
Von Gerhardt und später von Schiff wurde das Phosphorsäureimidoamid: $O=P<\begin{matrix}NH^2\\NH_2\end{matrix}$ durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak hergestellt. Es bildet ein weisses Pulver, ist in Wasser unlöslich, mit Wasser gekocht, zerfällt es in Phosphorsäure und Ammoniak.

Das Phosphorsäuretriamid



wurde von Wurtz zuerst erhalten und später von Schiff[1]) näher untersucht. Letzterer erhielt die Verbindung, indem er in Phosphoroxychlorid Ammoniakgas leitete.

Das Amid bildet eine weisse amorphe Masse, welche von Kalilauge nicht angegriffen, von Säuren zersetzt wird.

Die entsprechende Schwefelverbindung Thiophosphorsäuretriamid  entsteht nach Schiff durch Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit gasförmigem Ammoniak.

Es stellt eine gelbliche, amorphe Masse dar, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff kaum löslich ist.

Während die obenbesprochenen Abkömmlinge der Phosphorsäure noch einen, durch die vorhandene Hydroxylgruppe bedingten Säurecharakter tragen, haben die Phosphorsäuretriamide durch den Austausch ihrer sämmtlichen Hydroxylgruppen gegen die Amidgruppen ihre sauren Eigenschaften verloren; im Gegensatz zu den organischen Säureamiden,

[1]) Annalen 101, S 300.

welche, wie oben hervorgehoben, schwachen, durch die acidificirende Eigenschaft der Carboxylgruppe bedingten Säurecharakter tragen und ihren Amidwasserstoff gegen einzelne Metalle auszutauschen im Stande sind.

Die Phosphorsäuretriamide zeigen aber auch, wie alle Amide und Anilide der Phosphorsäuren, infolge der negativen Eigenschaft des Säureradikals P=O keinen basischen Charakter, während die organischen Säureamide noch schwache Basen repräsentiren.

Das Nitril der Phosphorsäure erhält man beim Erhitzen von Triamidophosphorsäure mit Phosphorsäureimidoamid. Es entspricht der Formel O=P=N und bildet ein amorphes, weisses Pulver, welches in der Glühhitze glasig schmilzt.

Von Abkömmlingen der Pyrophosphorsäure sind bekannt:

die **Pyrophosphaminsäure,**
die **Pyrophosphordiaminsäure,**
die **Pyrophosphortriaminsäure** und
die **Pyrophosphornitrilsäure.**

Die Pyrophosphaminsäure

$$P_2O_3\begin{cases}(OH)_3\\NH_2\end{cases}$$

entsteht beim Kochen der Pyrophosphordiaminsäure mit Wasser.

Die Pyrophosphordiaminsäure

$$P_2O_3\begin{cases}(OH)_2\\(NH_2)_2\end{cases}$$

wird dargestellt durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniakgas bei niederer Temperatur. Sie bildet eine farblose, amorphe Masse und ist löslich in Wasser und Weingeist.

Die Pyrophosphortriaminsäure

$$P_2O_3\begin{matrix}OH\\(NH_2)_3\end{matrix}$$

entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Ammoniak. Sie bildet ein weisses, geschmackloses Pulver.

Die Pyrophosphornitrilsäure

$$P_2O_3\begin{matrix}OH\\\equiv N\end{matrix}$$

entsteht als Kaliumsalz beim Erhitzen von pyrophosphortriaminsaurem Kalium. Das Salz bildet eine grüne Masse.

Die Amidverbindungen condensirter Phosphorsäuren wurden von Gladstone hergestellt, aber nicht näher untersucht.

Die Tetraphosphordiaminsäure

$$P_4O_7\begin{matrix}(OH)_4\\(NH_2)_2\end{matrix}$$

entsteht als Ammonsalz aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak.

Die Tetraphosphortetraminsäure

$$P_4O_7\begin{matrix}(OH)_2\\(NH_2)_4\end{matrix}$$

bildet sich gleichzeitig als freie Säure mit voriger Verbindung als flockiger Niederschlag.

Die Tetraphosphorpentazotsäure

$$P_4O_7\begin{matrix}(NH_2)_4\\NH\end{matrix}$$

wird dargestellt durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak auf 200 ° C. und bildet eine weisse, in Wasser sich zersetzende Masse.

Die Tetraphosphortetrimidsäure

$$P_4O_7\begin{matrix}(NH_2)\\(NH_2)_2\end{matrix}$$

ist nicht isolirbar. Ihr Silbersalz entsteht auf

Zusatz von Silbernitratlösung zu voriger Säure als gelbbrauner Niederschlag.

Denkt man sich in der Orthophosphorsäure eine, zwei oder alle drei Hydroxylgruppen durch den Rest eines Amins ersetzt, so würde man zu den organischen Amidophosphorsäuren und Phosphorsäureamiden gelangen.

Aus der aliphatischen Reihe sind solche Verbindungen noch nicht hergestellt worden; aus der aromatischen Reihe sind wenigstens bereits einige in die Wissenschaft eingeführt. So entdeckte H. Schiff[1]) das Phosphorsäuretrianilid von der Formel $OP(C_6H_5NH)_3$, unterliess es jedoch, die Verbindung zu untersuchen.

A. Michaelis[2]) und v. Soden studirten dieselbe näher, um sie mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphin $(C_6H_4NH_2)_3PO$ zu vergleichen, welches sich durch seine basischen Eigenschaften völlig von dem Anilid unterscheidet. Sie erhielten das in Rede stehende Anilid durch Eintragen von Phosphoroxychlorid in wasserfreies Anilin und Erhitzen der erhaltenen, zähen Masse. Nach Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins wurde das Einwirkungsprodukt in Alkohol gelöst, aus dem arblose Nadeln krystallisirten, die an der Luft durch Krystallformänderung trübe wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 208° C. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnten und konzentrirten Säuren und Natronlauge. Wenig löst sich dieselbe in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig. Im Allgemeinen ist die Verbindung sehr beständig, nur wird sie von oxydirenden Agentien sehr leicht zersetzt.

[1]) Annalen 101. S. 303.
[2]) Annalen 229. S. 335.

Das diesem Anilid entsprechende Sulfophosphorsäureanilid von der Formel $S=P(C_6H_5NH)_3$ hat wiederum Schiff[1]) zu seinem Entdecker. Scheinbar unabhängig von ihm, erhielt 11 Jahre später Chevrier[2]) dieselbe Verbindung auf gleichem Wege.

Beide gingen dabei vom Phosphorsulfochlorid aus, indem sie dieses mit Anilin vermischten. Sie konnten aber beide, wohl der gleichzeitig gebildeten harzigen Massen wegen, die Verbindung nicht rein darstellen.

Erst A. Knop[3]) erhielt das reine Thiophosphorsäureanilid, indem er Phosphorpentasulfid mit Anilin erhitzte. Auch gelang es ihm, den gleichen Weg wie Schiff und Chevrier beschreitend, das Anilid aus Phosphorsulfochlorid und Anilin durch Erhitzen des Gemisches rein darzustellen.

Das Thiophosphorsäureanilid schmilzt bei 153,5° C. und zeigt sich gegen oxydirende und reducirende Agentien wenig beständig.

Das salzsaure Salz des Phosphorigsäuretrianilids $P(NHC_6H_5)_3$, 3HCl. will Tait[4]) beim Zusammenbringen von Phosphorchlorür mit Anilin erhalten haben. Es gelang ihm jedoch nicht, das freie Anilid abzuscheiden, da bei Zusatz von Kalilauge freies Anilin auftrat.

Jackson und Mencke[5]) fanden im Gegensatz zu Obigem, dass beim Vermischen von Phosphorchlorür mit Anilin wahrscheinlich das Chlorid der monanilidophosphorigen Säure $PCl_2 \cdot C_6H_5NH$ gebildet würde. Beim Erhitzen des Rohproduktes

---

[1]) Annalen 101. S. 303.
[2]) Zeitschrift f. Chemie. 11. Jahrg. 539.
[3]) Inaugural-Dissert. Freiburg 1888.
[4]) Zeitschrift für Chemie 1865. S. 648.
[5]) American chemical Journal. Vol. 6. 1889.

verflüchtigte sich salzsaures Anilin, und das Chlorid der dianilidophosphorigen Säure $PCl \cdot (C_6H_5NH)_2$ hinterblieb.

Durch Alkohol entsteht aus diesem Chlorid als weisser Niederschlag die dianilidophosphorige Säure $PO\overset{H}{(C_6H_5NH)_2}$.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht verändert. Rauchende Salzsäure spaltet sie in Anilin und Phosphorsäure.

Eine andere von Schiff gefundene, aber weder rein erhaltene, noch untersuchte hierhergehörige Verbindung ist das Phosphorsäure-α-Naphtylamid, dessen nähere Charakterisirung ich in dieser Abhandlung geben werde.

Von Anilidophosphorsäuren ist nur bekannt die Dianilidophosphorsäure von der Formel

$$OP\begin{cases} OH \\ NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5, \end{cases}$$

welche von A. Michaelis und v. Soden dargestellt wurde. Sie entsteht als Chlorid beim Zusammenbringen von einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid mit Anilin. Durch Behandeln mit Natronlauge bildet sich das Natronsalz, aus dessen Lösung durch Salzsäure die Amidosäure als weisser Niederschlag ausfällt.

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Chloroform und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Von Säuren wird sie leicht zersetzt, gegen Alkalien ist sie beständig. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—7 ° C.

Eine Monanilidophosphorsäure konnte von oben genannten Forschern nicht erhalten werden, indem die

Versuche nur zur Bildung von Dianilidophosphorsäure führten. Ihr Phenyläther: $PO \cdot NHC_6H_3(OC_6H_5)_2$ wurde von Wallach und Heymer[1]) durch Zutropfen von Anilin und Phenol zu Phosphorpentachlorid und Behandeln des Produktes mit Natronlauge dargestellt.

Der Aether bildet farblose, durchsichtige sechsseitige Tafeln. Er reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

In vorliegender Arbeit beabsichtige ich einen Beitrag zur Kenntniss der aromatischen Phosphorsäureamide und Amidophosphorsäuren zu liefern. Ich unterwarf die Einwirkungsprodukte von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf Ortho- und Para-Toluidin und α- und β-Naphthylamin einer näheren Untersuchung.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1875.

Einwirkung
von Phosphoroxychlorid auf Orthotoluidin.

H. Schiff[1]) und später A. Michaelis und H. v. Soden[2]) erhielten durch Vermischen von 55 Theilen Anilin mit 16 Theilen Phosphoroxychlorid das Anilid der Phosphorsäure.

Indem ich mich an diese Angaben hielt, verfuhr ich, um zu einem Toluidid der Phosphorsäure zu gelangen, wie folgt:

Aus einem Scheidetrichter liess ich 16,6 Gramm (1 Mol.) Phosphoroxychlorid in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 70,0 Gramm (6 Mol.) Ortho-Toluidin tropfen. — Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, nahm eine dunkelbraune Farbe an und erstarrte beim Erkalten. Der Kolben wurde auf der Asbestpappe erhitzt und der wieder geschmolzene Inhalt kurze Zeit im Sieden erhalten, wobei derselbe eine rothviolette Farbe annahm.

Noch flüssig goss ich die Masse in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, in welchem sie allmählich fest wurde. Ich zerrieb sie nun zu Pulver und liess sie noch ungefähr 12 Stunden mit der salzsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung, um möglichst alles etwa noch vorhandene freie Ortho-Toluidin in salzsaures Salz überzuführen und dieses in Lösung zu bringen.

[1]) Annalen 101. 302.
[2]) Annalen 229. S. 335.

Die abfiltrirte, bis zur neutralen Reaktion des abfliessenden Wassers ausgewaschene Substanz bildet getrocknet ein hellviolettes Pulver. Aus der alkoholischen Lösung desselben krystallisirten hellrosenrothe Nadeln oder Blättchen, je nach der Konzentration.

Meine Erwartung, dass sich durch das Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit Ortho-Toluidin, entsprechend der Formel:

$$6\ CH_3C_6H_4 \cdot NH_2 + POCl_3 =$$
$$O=P\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4\ CH_3 \end{cases}$$
$$+3\ C_6H_4CH_3NH_2 \cdot HCl$$

das Ortho - Toluid der Ortho - Phosphorsäure gebildet hätte, wurde durch folgende Analysen bestätigt:

I. Verbrennung: 0,197 gr. angewandter Substanz ergaben 0,497 gr. CO_2 und 0,1228 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **68,80 %** C und **6,92 %** H.

II. Verbrennung: 0,210 gr. angewandter Substanz ergaben 0,531 gr. CO_2 und 0,130 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **68,96 %** C und **6,86 %** H.

I. Stickstoffbestimmung: 0,225 gr. angewandter Substanz ergaben 0,02616 gr. N, entsprechend einem Gehalt von 11,62 % N.

II. Stickstoffbestimmung: 0,20 gr. angewandter Substanz ergaben 0,2346 gr. N, einem Gehalt von **11,73 %** N entsprechend.

Berechnet:	gefunden	
	I.	II.
C= 69,04	68,80	68,96 %
H= 6,58	6,92	6,86 %
N= 11,50	11,62	11,73 %.

Die Verbrennungen mussten der schweren Oxydirbarkeit des Kohlenstoffs wegen im einerseits geschlossenen Rohre vorgenommen werden, indem die Substanz mit Bleichromat (3 Theile) und Kaliumdichromat (1 Theil) gemischt wurde.

Diese Verbrennungsmethode musste bei allen folgenden Körpern innegehalten werden, da, auf andere Weise verbrannt, die Verbindungen nie vollständig oxydirt wurden, und der Kohlenstoffbefund immer um einige Prozent zu niedrig ausfiel.

Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung ist fast farblos und zeigt den Schmelzpunkt 225° C. Sie ist unlöslich in Wasser, verdünnter Natronlauge und verdünnten Säuren, kaum löslich in Aether und Benzol, leicht dagegen in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton.

Das o-Phosphorsäure-o-Toluid wurde in der Kochhitze von konzentrirter Salzsäure und Natronlauge zum Theil zersetzt. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es völlig zerstört unter Bildung von phosphorsaurem Kalium. Es brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Gegenüber oxydirenden Agentien zeigt es sich wenig widerstandsfähig.

Verhalten des Phosphorsäure-Ortho-Toluids gegen Brom.

Nach Michaelis und v. Soden[1]) entsteht das Hexabromid der Anilidophosphorsäure beim Kochen des Anilids mit überschüssigem Brom unter Wasser oder durch Bromiren des in Eisessig gelösten Anilides.

Zunächst wurde letztere Methode auf das vorliegende Orthophosphorsäure-Ortho-Toluid anzuwenden versucht.

[1]) Annalen 229. S. 338.

Ich löste zu dem Zwecke 5 gr. Phosphorsäure-Toluid in ca. 30 gr. Eisessig, gab hierzu soviel Brom. dass die Flüssigkeit bräunlich gefärbt war, und erwärmte die Lösung. Sehr bald erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Geflecht höchst feiner Nadeln. Ich gab deshalb noch die doppelte Menge Eisessig hinzu, löste die ausgeschiedene Krystallmasse wieder auf und liess erkalten.

Es schieden sich nun lange, hellrosa gefärbte, glänzende Nadeln von hohem specifischen Gewichte aus. Beim Erhitzen bräunte sich die Verbindung bei ca. 100° C., wurde immer dunkler und fing bei ca. 180° C. an zu schmelzen.

Das Bromid war unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, verdünnter Natronlauge und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Chloroform und wurde schwer von kochendem Eisessig und Aceton aufgenommen, verlor jedoch dabei einen Theil seines Bromgehaltes.

I. Brombestimmung: 0,502 gr. angewandter Substanz ergaben 0,820 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **69,66 % Br.**

II. Brombestimmung: 0,507 gr. angewandter Substanz ergaben 0,8255 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **69,27 % Br.**

Da nun der Bromgehalt einer Verbindung von der Formel:

$$O{=}P(NH \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3)_3 = \mathbf{66{,}81}\ \%,$$

einer solchen von der Formel:

$$O{=}P(NH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_3)_3 = \mathbf{73{,}1}\ \%$$

beträgt, so liegt die Wahrscheinlichkeit vor, dass sich bei obiger Darstellungsweise ungefähr gleiche Theile einer Verbindung mit 9 und einer solchen mit 12 Atomen Brom gebildet haben. Bei den Versuchen, beide Verbindungen durch Umkrystallisiren

aus ihren Lösungsmitteln zu trennen, ging ein Theil ihres Bromgehaltes verloren, da durch eine nun vorgenommene Analyse, eine Bromabnahme canstatirt wurde. Es scheint dem Analysenbefunde nach nun die Bildung von Phosphorsäurehexabrom-Toluidid neben Phosphorsäuretribrom-Toluidid vor sich gegangen zu sein.

Brombestimmung: 0,523 gr. angewandter Substanz ergaben 0,5537 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **45,049 % Br.**

Berechnet auf die Formel:

$O=P(NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3)_3 = 56{,}30\ \%$ **Br.**,

auf die Formel:

$O=P(NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3)_3 = 39{,}66\ \%$ **Br.**

Es zeigt diese Bromverbindung ein ähnliches Verhalten wie die Brom reichere, bräunt sich gleichfalls vor dem Schmelzen und verliert, anhaltend mit Eisessig gekocht, noch weiteres Brom.

Setzt man das Kochen mit Eisessig einige Stunden fort, so geht die Verbindung schliesslich vollständig in das Phosphorsäuretribromtoluid über, wofür folgender Analysenbefund spricht:

Brombestimmung: 0,250 gr. angewandter Substanz ergaben 0,231 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **39,28 % Br.**

Berechnet auf die Formel:

$O=P(NHC_6H_3Br \cdot CH_3)_3 = 39{,}66\ \%$ **Br.**

Das Phosphorsäuretribromorthotoluid krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln von fast weisser Farbe, ist schwer löslich in kochendem Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge. Sein Schmelzpunkt liegt bei 253° C.

Die zweite von A. Michaelis und v Soden angegebene Darstellungsweise des Phosphorsäurehexabromanilids führt, auf Phosphorsäureortholuidid

angewandt, direkt zur Bildung von Phosphorsäuretribromtoluidid: Eine Quantität gepulvertes Phosphorsäureortholuidid wurde mit Wasser angerieben und in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Brom im Ueberschuss gekocht, bis das Wasser farblos, also alles überschüssige Brom vertrieben war. Da sich das Toluidid beim Kochen zusammenklumpt, zerrieb ich es von Neuem und behandelte es noch einmal auf gleiche Weise mit überschüssigem Brom. Die braunrothe Masse wurde abfiltrirt und solange mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand fast farblos war. Sodann löste ich das Bromid in kochendem Eisessig, aus welchem es in feinen, verfilzten Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 253 ° C.

Brombestimmung: 0,2013 gr. angewandter Substanz ergaben 0,1895 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **40,05 % Br.**

Berechnet auf die Formel:

$O{=}P(NH \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot CH_3)_3 = 39{,}66\ \%$ **Br.**

Verhalten des Phosphorsäure-Ortho-Toluids gegen Salpetersäure.

Wie schon oben erwähnt, zeigt sich das Phosphorsäuretoluid gegen oxydirende Agentien wenig widerstandsfähig, weshalb auch ein Nitrirungsversuch nur zu unvollkommenem Resultate führte.

Beim Eintragen von Phosphorsäureorthotoluid in ein Gemisch aus konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wurde dasselbe sofort in Nitrotoluidin und Phosphorsäure übergeführt. Das Nitrotoluidin

schwamm in Form einer schwarzen Flüssigkeit auf der Oberfläche, die Phosphorsäure wurde durch die Molybdänsäure-Reaktion qualitativ nachgewiesen.

Eine mildere Nitrirungsmethode führte ich in der Weise aus, dass ich das Toluidid in Eisessig löste, mit dem gleichen Volum konzentrirter Salpetersäure vorsichtig erwärmte und sodann die Flüssigkeit in Wasser goss. Es fiel ein bräunlicher Körper aus, welcher, aus Eisessig umkrystallisirt, in ein hellgelbes Krystallpulver überging. Dasselbe verpuffte zwar beim Erhitzen, indem es einen, an Nitrobenzol erinnernden Geruch hinterliess, eine Analyse zeigte indessen, dass das Ortho-Toluidid nur zum Theil nitrirt war.

Stickstoffbestimmung: 0,194 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0275 gr. N, entsprechend einem Gehalt von **14,17 % N.**

Berechnet auf die Formel:

$$O \cdot P(NH \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CH_3)_3 = \mathbf{16,80\ \%\ N.}$$

Versuche, die Nitroverbindung rein darzustellen, blieben erfolglos. Ebensowenig gelang es mir, die Bromverbindung zu nitriren; dieselbe wurde bei dem Zusammenbringen mit Salpetersäure gänzlich zerstört.

Di-ortho-Toluido-$_o$-phosphorsäure.

Lässt man einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid auf Ortho-Toluidin einwirken, so entsteht neben dem Phosphorsäureorthotoluidid die Diorthotoluidinphosphorsäure.

Indem ich mich im Wesentlichen an die Angaben von A. Michaelis und v. Soden[1]) zur

[1]) Annalen 229. S. 338.

Herstellung der Dianilidophosphorsäure hielt, verfuhr ich folgendermassen:

Aus einem Scheidetrichter liess ich 25,0 gr. Phosphoroxychlorid (= 1 Molekül) in 50,0 gr. Orthotoluidin (= 4 Moloküle) eintropfen. Alsdann erhitzte ich im Erlenmeyer-Kolben die festgewordene Masse bis zum völligen Schmelzen am Rückflusskühler und goss sie noch flüssig in Wasser, worin sie zu hellvioletten, anfangs glasigen, bald darauf undurchsichtigen Klumpen erstarrte. Die Letzteren wurden zerrieben und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser kaum noch sauer reagirte.

Um das in dem Pulver enthaltene Chlorid der Säure in diese selbst überzuführen, digerirte ich die Masse mit verdünnter Natronlauge, wodurch das wasserlösliche Natriumsalz der Säure entstand, und fällte nun aus der, vom gleichfalls gebildeten Toluidid abfiltrirten Lösung die Diorthotoluidophosphorsäure mittelst verdünnter Salzsäure. Es entstand ein zu Klumpen zusammenballender, hellvioletter Niederschlag, welcher bald eine spröde Consistenz annahm. Nach dem Zerreiben wurde die Verbindung wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

Es entsteht so ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 95 ° C. Es ist löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, wenig löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther. Heisses Wasser löst etwas, jedoch unter Zersetzung der Säure. Ebenso lösen Alkohol und Eisessig unter theilweiser Zersetzung und Bildung des Toluidids.

Mit conzentrirter Salzsäure gekocht, wird die Verbindung als salzsaures Toluidin gelöst und Phosphorsäure abgespalten.

Aus der conzentrirten Lösung in Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz der Säure in farblosen Nadeln.

Baryumsalz der Diorthotoluidophosphorsäure.

Das Bariumsalz der Diorthotoluidophosphorsäure versuchte ich zu erhalten durch Eintragen derselben in Baryumhydroxydlösung. Es scheint jedoch, als ob sich eine feste Kruste des gebildeten Baryumsalzes um die Theile der eingetragenen Säure herumsetzte, welche eine weitere Einwirkung der Base unmöglich macht. — Ich versetzte deshalb die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung. Es bildete sich ein weisser voluminöser Niederschlag, den ich durch Erhitzen in Lösung überführte. In die heisse Flüssigkeit leitete ich solange Kohlensäure, bis alles überschüssige Baryumhydroxyd als Carbonat gefällt war. Schliesslich filtrirte ich die heisse Lösung ab.

Das Baryumsalz der Diorthotoluidophosphorsäure krystallisirte daraus in sehr schönen, farblosen, glänzenden Nadeln.

Bariumbestimmung: 0,326 gr. angewandter Substanz ergab 0,111 gr. Baryumsulfat, entsprechend einem Gehalte von **20,02 % Ba.**

Berechnet auf die Formel:

$[O \cdot P(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2O]_2Ba = \mathbf{19{,}94\ \%\ Ba.}$

Das **Silbersalz der Säure**, welches aus einer neutralisirten Lösung derselben in Ammoniak durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber erhalten wurde, bildet feine weisse Nadeln.

Der chemische Vorgang bei der Bildung des Diorthotoluidinphosphorsäure-Chlorids ist folgender:

$$POCl_3 + 4\,C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 = 2\,C_6H_4CH_3NH_2 \,.\, HCl + OP\begin{cases} NH \,.\, C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ Cl. \end{cases}$$

Nebenher vollzieht sich die Bildung des Toluidids.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Ortho-Toluidin.

Schon von H. Schiff[1]) und Chevrier[2]) war darauf hingewiesen worden, dass beim Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Anilin eine von letzterem Autor „Phenylsulfotriphosphamid" genannte Verbindung entstände.

A. Knop[3]) erhielt die gleiche Verbindung durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Anilin, unterzog sie einer näheren Untersuchung und benannte sie „Trianilidophosphinsulfid", indem er von der Ansicht ausging, dass das Phosphoratom an je ein C-atom der Anilinreste gebunden sei. Diese Auffassung kann jedoch trotz aller von A. Knop angeführten Gründe deshalb nicht richtig sein, weil dann die Verbindung ein primäres Amin sein würde und basischen Charakter tragen müsste, was aber nicht der Fall ist.

Um zu einer analogen Toluidinverbindung zu gelangen, ging ich, wie Schiff und Chevrier, von Phosphorsulfochlorid aus.

---

[1]) Annalen 110. S. 303.

[2]) Zeitschr. für Chemie, 11. Jahrg. S. 539.

[3]) Inaug.-Dissert. (Freiburg 1888).

Ich stellte mir dasselbe zu diesem Zwecke dar, indem ich gleiche Molecüle Phosphorchlorür (137,0 gr.) und Schwefel (32,0 gr.) im zugeschmolzenen Rohr ca. 6 Stunden auf 180° C. erhitzte. Der Schwefel addirt sich zum Phosphorchlorür nach der Formel: $PCl_3+S=PSCl_3$ und war nach dieser Zeit vollständig aufgelöst. Ich unterwarf die bräunliche Flüssigkeit der fraktionirten Destillation, indem ich die bei 125° bis 127° C. übergehenden Theile auffing.

Von dem so erhaltenen Phosphorsulfochlorid liess ich nun aus einem Scheidetrichter 17,0 gr. (= 1 Molekül) unter Umschwenken zu 64,0 gr. (= 6 Mol.) Ortho-Toluidin tropfen und erhitzte die Masse zum Sieden. Die Flüssigkeit erwärmt sich während des Eintragens des Phosphorsulfochlorids stark und erstarrt bald, so dass dieselbe noch während des Zutropfens des Phosphorsulfochlorids mit Hülfe der Flamme in flüssigem Zustande erhalten werden muss.

Nachdem die Masse einige Minuten im Sieden erhalten war, nahm ich sie mit Alkohol auf und goss die concentrirte alkoholische Lösung in dünnem Strahle in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wobei ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken war. Offenbar war ein kleiner Theil der entstandenen Schwefelverbindung bei Gegenwart von Wasser durch Austausch von O gegen S in die Sauerstoffverbindung übergegangen, wie folgende Gleichung erläutern mag:

$$S=P(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3+H_2O$$
$$=O=P(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3+H_2S.$$

Das angesäuerte Wasser führt das etwa im Ueberschuss vorhandene Orthotoluidin in das leicht lösliche salzsaure Salz über, während ein fester gelber Körper ungelöst bleibt. Unter häufigem

Umrühren wurde der Körper einige Stunden in dem angesäuerten Wasser belassen, dann abfiltrirt und solange mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser kaum noch sauer reagirte. Alsdann wurde die Verbindung getrocknet und in kochendem Alkohol gelöst.

Aus diesem Lösungsmittel schied sich das entstandene Toluid als ein in der Wärme dickes Oel, welches in der Kälte erstarrte, ab. Es wurde deshalb als Lösungsmittel Eisessig verwandt; da sich aber auch hieraus keine Krystalle abschieden, wurde die Lösung eingedampft und die syrupdicke Masse mit Aether angerührt. Der Aether löst die schmierigen Bestandtheile, während ein weisses Krystallmehl zurückbleibt. Letzteres wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bis es einen constanten Schmelzpunkt von 134,5° C. zeigte.

Die Ausbeute betrug nur 4,0 gr.; ein grosser Theil des Orthotoluidins war nämlich in eine harzartige Verbindung übergegangen.

Verbrennung: 0,127 gr. angewandter Substanz ergaben 0,307 gr. CO_2 und 0,0746 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **65,92 % C** und **6,52 % H.**

Stickstoffbestimmung: 0,13 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0146 gr. Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von **11,23 % N.**

Schwefelbestimmung: 0,52 gr. angewandter Substanz ergaben 0,326 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von **8,59 % S.**

Berechnet:	Gefunden:
C 66,14	65,92 p. Ct.
H 6,29	6,52 „
N 11,02	11,23
S 8,39	8,59 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die gebildete Verbindung das Thiophosphorsäuretoluid darstellt. Der chemische Prozess bei der Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$6\,C_6H_4CH_3NH_2 + PSCl_3 = 3\,C_6H_4CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl + S{=}P\begin{cases} NH \cdot C_6H_4CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4CH_3. \end{cases}$$

Das Orthothiophosphorsäuretoluid bildet farblose, spiessförmige Nadeln, welche in Drusen anschiessen und sich fettig anfühlen. Sie lösen sich leicht in heissem Eisessig, heissem Alkohol und Aceton, sind schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure werden sie theilweise zersetzt unter Bildung von Phosphorsäure und salzsaurem Toluidin. Gegen oxydirende Agentien, wie Quecksilberoxyd und Eisenchlorid, zeigt sich das Toluid in alkoholischer Lösung beständig. Durch Salpetersäure wurde es, in Eisessig gelöst, zerstört, indem sich ein graues schmieriges Oel abschied.

Auch Brom wirkt zersetzend auf das Thiophosphorsäuretoluid ein: Beim Kochen desselben mit Brom und Wasser schied sich eine braune schmierige Masse aus, der keine Krystalle zu entziehen waren.

Die Verbindung gab keine Isonitrilreaktion, hat ausserdem keine basischen Eigenschaften, kann daher nicht als Tritolylamidophosphinsulfid von der Formel:

$$S : P : (C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2)_3$$

aufgefasst werden.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Para-Toluidin.

Zur Darstellung von Phosphorsäureparatoluid verfuhr ich in ganz analoger Weise, wie bei der des Phosphorsäureorthotoluids.

100,0 gr. (6 Moleküle) zuvor mittelst Aetzkali entwässerten Paratoluidins, welche sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befanden, wurden bis zum Schmelzen erwärmt und dazu durch einen Scheidetrichter 23,5 gr. (1 Mol.) Phosphoroxychlorid unter Umschwenken eintropfen lassen. Es tritt hierbei eine starke Reaktion ein, indem sich die Masse unter Zischen heftig erhitzt und dann erstarrt. Es ist deshalb erforderlich, den Kolben schon während des Hinzutropfens des Phosphoroxychlorids auf der Asbestpappe zu erhitzen, um die Masse in flüssigem Zustande zu erhalten.

Ist alles Phosphoroxychlorid eingetragen, so erhitzt man weiter bis zum gelinden Sieden und giesst den Kolbeninhalt in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, worin derselbe alsbald erstarrt. Die Masse wird hierauf zerrieben und noch ca. 12 Stunden mit dem angesäuerten Wasser digerirt, um alles etwa

frei vorhandene Paratoluidin als salzsaures Salz in Lösung überzuführen. Das abfiltrirte Pulver wird gut ausgewaschen und getrocknet.

Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisirte ein gelblich gefärbtes Salz aus; dasselbe wurde so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis es farblos war und den constanten Schmelzpunkt von 192° C. zeigte.

I. Verbrennung: 0,184 gr. angewandter Substanz ergaben 0,464 gr. CO_2 und 0,111 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **68,77 % C.** und **6,70 % H.**

II. Verbrennung: 0,239 gr. angewandter Substanz ergaben 0,603 gr. CO_2 und 0,145 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **68,80 % C.** und **6,73 % H.**

I. Stickstoffbestimmung: 0,180 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0213 gr. N, entsprechend einem Gehalte von **11,83 % N.**

II. Stickstoffbestimmung: 0,192 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0225 gr. N, entsprechend einem Gehalt von **11,71 % N.**

Phosphorbestimmung: 0,515 gr. angewandter Substanz ergaben 0,160 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von **8,67 % P.**

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	69,04	68,77	68,80 %
H	6,58	6,70	6,73 %
N	11,50	11,83	11,71 %
P	8,49	8,67	— %.

Die Verbrennungen wurden, wie bei Phosphorsäureorthotoluid beschrieben, mit Bleichromat und Kaliumdichromat im einerseits geschlossenen Rohre ausgeführt.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz mit Aetzkalk gemischt, im offenen ca. 8 mm weiten Rohre, unter Hindurchleiten von Sauerstoff, im Verbrennungsofen geglüht. Der Aetzkalk mit dem gebildeten phosphorsaurem Calcium wurde in Wasser gegeben und durch Zusatz von Salpetersäure gelöst. Mit Ammonmolybdat wurde dann die Phosphorsäure zur Fällung gebracht, das abfiltrirte Ammoniumphosphomolybdat nach dem Auswaschen in Ammoniak gelöst, die darin enthaltene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und nach bekannter Weise weiter behandelt.

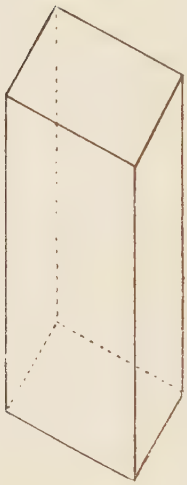
Es ergiebt sich aus obigen Resultaten, dass der gebildete Körper in der That das Paratoluid der Orthophosphorsäure ist.

Der chemische Prozess bei der Bildung ist derselbe, wie bei dem Phosphorsäureorthotoluid angegeben.

Herr F. Rothe war so freundlich, die Verbindung unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Geinitz einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen und machte mir darüber folgende Angaben:

Das Phosphorsäureparatoluid krystallisirt im triklinen System, wie sein Verhalten im Polarisationsmikroskop bewies. Die Krystalle stellen von den drei Pinakoïden begrenzte Säulchen dar, jedoch spiegelten die Flächen durch Blindwerden an der Luft zu wenig, um eine genaue Winkelmessung zu ermöglichen. Annähernd wurde die Grösse der Winkel bestimmt:

$\alpha = 110^0$
$\beta = 117^0$
$\gamma = 97^0$



Die Säulchen zeigen nach kurzer Zeit eine milchige Trübung, welches Verhalten, da das bei 100 °C. getrocknete Toluid keinen Gewichtsverlust aufwies, nicht auf Krystallwassergehalt hindeutet, sondern vielmehr, wie bei dem analogen Phosphorsäureanilid, nach A. Michaelis und v. Soden[1]) auf Aenderung der Krystallform zurückzuführen sein dürfte.

Das Phosphorsäureparatoluid zeigt sich beständiger, als das Orthotoluid. Es bleibt, mit verdünnten Säuren und Laugen gekocht, unverändert. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure und concentrirter Kalilauge wird es nur wenig zersetzt. Auch gegen oxydirende Agentien zeigt es sich im Gegensatz zum Orthotoluid beständiger.

[1]) Annalen 229. S. 335.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich dagegen in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge.

Verhalten des Phosphorsäureparatoluids gegen Brom.

Um das Phosphorsäureparatoluid zu bromiren wurde dasselbe in Eisessig gelöst und soviel Brom hinzugegeben, bis die Flüssigkeit bräunlich gefärbt war. Sodann wurde bis zum Verschwinden der bräunlichen Färbung erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem lockeren, voluminösen Nadelgeflecht.

Die weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln wurden auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol abgewaschen.

Brombestimmung: 0,5105 gr. angewandter Substanz ergaben 0,801 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **66,75 % Br.,**

während die Formel: $O:P:(NH \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3)_3$,

verlangt: 66,81 % Br.

Es hatte sich somit nach dieser Darstellungsmethode eine Verbindung mit 9 Bromatomen gebildet.

Dieselbe krystallisirt in äusserst feinen, weissen Nadeln von hohem specifischen Gewichte. Sie ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, von heissem Eisessig, Chloroform und Aceton wird sie leichter aufgenommen.

Erhitzt, bräunt sich das Bromid bei ca. 100° C., nimmt eine immer dunklere Farbe an, bis es bei ungefähr 180° C. allmählich schmilzt. Bei höherer Temperatur ist die Verbindung nicht beständig, auch bei gewöhnlicher Temperatur macht sich ein deutlicher Bromgeruch bemerkbar.

Durch öfteres Umkrystallisiren wird der Bromgehalt immer mehr reducirt, wie durch mehrere Brombestimmungen nachgewiesen wurde, bis endlich auch hier nach fortgesetztem Kochen mit Eisessig das Phosphorsäuretribromparatoluid entsteht.

Brombestimmung: 0,402 gr. angewandter Substanz ergaben 0,379 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **40,10 % Br.**

Auf die Formel $O=P(NHC_6H_3 \cdot Br \cdot CH_3)_3$

berechnet: 39,66 % Br.

Die zweite Bromirungsmethode führte auch hier direkt zur Bildung der Tribromverbindung.

Das gepulverte Paratoluid wurde mit Wasser angerieben, ein Ueberschuss von Brom hinzugefügt und die Mischung gekocht, bis alles überschüssige Brom vertrieben war. Die zusammenbackende Masse wurde zerrieben und noch ein zweites Mal in gleicher Weise mit Brom behandelt. Die braunroth gefärbte Verbindung wurde auf dem Filter solange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis dieser farblos ablief. Schliesslich wurde das zurückbleibende weisse Pulver aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Brombestimmung: 0,3552 gr. angewandter Substanz ergaben 0,333 gr. AgBr., entsprechend einem Gehalt von **39,89 % Br.**

Berechnet: 39,66 % Br.

Das Phosphorsäuretribromparatoluid bildet äusserst feine, farblose, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 221° C. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen, schwer löslich in

Alkohol, Chloroform und Aether, leichter löslich in kochendem Eisessig und Aceton.

Ein Versuch, das Bromid zu nitriren, gelang nicht, da es, in Eisessig gelöst, beim Vermischen mit dem gleichen Volum Salpetersäure zersetzt wurde, und sich Nitrotoluidin als braunes Oel an der Oberfläche der Mischung abschied.

Verhalten des Phosphorsäureparatoluids gegen Salpetersäure.

Behufs Nitrirung des Phosphorsäureparatoluids musste eine milde Methode in Anwendung gebracht werden, da ein Gemisch von 2 Theilen Schwefelsäure mit 1 Theil Salpetersäure das Paratoluid, analog dem Orthotoluid, in Nitroparatoluidin und Phosphorsäure überführt.

Ich löste das Paratoluid in Eisessig und gab etwa ein gleiches Volum Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung langsam vor sich, indem sich die Flüssigkeit erst gelb, dann bräunlich färbt; die Einwirkung wird beschleunigt durch sehr vorsichtiges Erwärmen.

Bei etwas stärkerem Erhitzen wirkt die Salpetersäure plötzlich unter heftigem Aufschäumen ein und spaltet die Verbindung in oben angegebener Weise.

Beim Erkalten der vorsichtig erwärmten Flüssigkeit scheiden sich allmählich gelbe nadelförmige Krystalle aus. Reichlicher gewinnt man diese Verbindung, wenn man die warme Lösung in Wasser giesst. Es scheidet sich dabei ein gelbes Pulver aus, welches mit Wasser wiederholt ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird.

In dem Wasser, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, konnte in beträchtlichen Mengen Phosphorsäure nachgewiesen werden; es bleibt also auch bei dieser Nitrirungsmethode das Paratoluid nicht ganz unzersetzt.

Die auf vorstehende Weise erhaltene Verbindung krystallisirt in schön citronengelben, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 247 ° C.

Beim Erhitzen verpufft dieselbe unter Verbreitung eines Geruches, der an Nitrobenzol erinnert. — Sie ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen, kaum löslich in Aether, schwer löslich in Benzol und Alkohol und wird von heissem Eisessig, Aceton und Chloroform leicht aufgenommen.

Stickstoffbestimmung: 0,1113 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0191 gr. N, entsprechend einem Gehalt von **17,16 % N.**

Phosphorbestimmung: 0,3325 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0765 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von **6,41 % P.**

Berechnet:	Gefunden:
N 16,80	17,16 %
P 6,20	6,41 %.

Nach diesen Ergebnissen ist die vorliegende Verbindung als das Orthophosphorsäuretrinitroparatoluid von der Formel:

$$O=P\begin{cases}NH\cdot C_6H_3\cdot NO_2\cdot CH_3\\ NH\cdot C_6H_3\cdot NO_2\cdot CH_3\\ NH\cdot C_6H_3\cdot NO_2\cdot CH_3\end{cases}$$

zu betrachten.

Diese Nitroverbindung zu bromiren, gelang mir nicht, da sie durch das Kochen mit Brom und Wasser in eine braune Schmiere überging. In Eisessig gelöst und mit Brom erwärmt, blieb die Verbindung unverändert, wie durch eine Schmelzpunktbestimmung nachgewiesen wurde.

Di-Paratoluidophosphorsäure.

60,0 gr. (4 Moleküle) durch Aetzkali entwässertes Paratoluidin liess ich in geschmolzenem Zustande langsam in 30,0 gr. (1 Mol.) Phosphoroxychlorid einfliessen, wobei sich unter Erstarren der Masse eine heftige Reaktion geltend machte.

Nach dem Eintragen des Paratoluidins erhitzte ich den Kolbeninhalt bis zum Sieden am Rückflusskühler und goss ihn in salzsäurehaltiges Wasser. Eine grünlich gefärbte, grösstentheils aus salzsaurem Salz und Paratoluid bestehende Masse fiel aus. Dieselbe wurde zu feinem Pulver zerrieben und mit Wasser wiederholt ausgekocht. Alsdann behandelte ich das Pulver, um das darin enthaltene Säurechlorid in die Säure selbst überzuführen, mit heisser Natronlauge, welche nur einen kleinen Theil desselben löste.

Den auf Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure im Filtrat entstehenden flockigen, weissen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und wusch ihn bis zur neutralen Reaktion des ablaufenden Wassers aus. Ich führte ihn darauf mittelst Ammoniak noch einmal in Lösung über, um ihn dann wiederum mit Salzsäure zu fällen.

Die so gereinigte Säure stellt ein weisses Pulver dar vom Schmelzpunkt 124° C., sie ist löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, unter

theilweiser Zersetzung löst sie sich im Alkohol, Eisessig und etwas in Wasser. Mit verdünnter Salzsäure geht sie langsam und unvollständig in salzsaures Toluidin und Phosphorsäure über, durch Kochen mit conzentrirter Salzsäure erfolgt diese Zersetzung schneller und vollständig.

Baryumsalz der Di-Paratoluidoorthophosphorsäure.

Das Bariumsalz der Di-Paratoluidophosphorsäure stellte ich dar durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung, Erwärmen der Mischung bis zur Lösung des ausgeschiedenen Salzes, Einleiten von Kohlensäure, bis aller Ueberschuss von Baryhydrat gefällt war, Filtriren und Krystallisiren.

Das Bariumsalz bildet weisse glänzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Baryumbestimmung: 0,306 gr. angewandter Substanz ergaben 0,103 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von **19,79 % Ba.**

Berechnet auf die Formel:

$[O{=}P(NH \cdot C_6H_4CH_3)_2 \cdot O]_2Ba$ = **19,94 % Ba.**

Das **Silbersalz** krystallisirte aus einer neutralisirten Lösung der Säure in Ammoniak in kleinen weissen Nadeln aus.

Der Vorgang bei der Bildung der Di-Paratoluidophosphorsäure ist der gleiche, wie bei der Orthotoluidinverbindung angegeben ist. Der Hauptmenge nach entsteht bei Darstellung der Säure das Toluid, während die Ausbeute an Säure nur eine geringe ist.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Paratoluidin.

In 64,0 gr. (6 Mol.) mit Aetzkali entwässerten, verflüssigten Paratoluidins liess ich aus einem Scheidetrichter am Rückflusskühler 17,0 gr. (1 Mol.) Phosphorsulfochlorid eintropfen und erhielt darauf die Masse einige Zeit unter direkter Flamme im Sieden.

Schon während des Eintropfens muss mit Hülfe der Flamme der Kolbeninhalt flüssig erhalten werden, da er im andern Falle, trotz der bei Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Paratoluidin auftretenden heftigen Wärmeentwickelung, sehr bald erstarrt und dadurch eine gleichmässige Einwirkung verhindert wird.

Nach beendigter Reaktion wurde die erstarrte Masse mit Alkohol aufgenommen und in dünnem Strahle in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen, wobei sich ein fester gelblicher Körper ausschied. Auch hier machte sich, wie bei der Orthoverbindung, ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, was gleichfalls auf die Bildung von kleinen Mengen Paratoluids der Orthophosphorsäure zurückzuführen sein dürfte.

Unter häufigem Umrühren digerirte ich den Niederschlag 12 Stunden mit der sauren Flüssigkeit

und wusch ihn auf dem Filter aus. Schliesslich wurde das Pulver getrocknet und in heissem Alkohol gelöst.

Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt eine anfangs gelbliche, nach wiederholtem Umkrystallisiren farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 185° C.

Verbrennung: 0,251 gr. angewandter Substanz ergaben 0,607 gr. CO_2 und 0,149 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **65,95 %** **C.** und **6,58 %** **H.**

Auf die Formel $S=P(NHC_6H_4CH_3)_3$ berechnet: **66,14 %** **C.** und **6,58 %** **H.**

Die Verbrennung wurde im einerseits geschlossenen Rohre vorgenommen, wie oben angegeben, nur wurde statt des Kupferoxyds Bleichromat verwandt.

Schwefelbestimmung: 0,707 gr. angewandter Substanz ergaben 0,420 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von **8,17 %** **S.**

Stickstoffbestimmung: 0,210 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0236 gr. N, entsprechend einem Gehalt von **11,23 %** **N.**

Berechnet:	Gefunden:
N 11,02	11,23 %
S 8,39	8,17 %.

Das Thiophosphorsäureparatoluid ist in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton.

Gegen oxydirende Agentien und Brom zeigt sich die Verbindung wenig widerstandsfähig und hat dabei die Neigung, durch Austausch des Schwefels durch Sauerstoff in Verbindungen des Orthophosphorsäuretoluids überzugehen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Thiophosphorsäureparatoluid.

Ein Versuch, die Verbindung zu nitriren, wurde in folgender Weise ausgeführt. Ich löste das Thiophosphorsäuretoluid in Eisessig, liess die Lösung erkalten und gab soviel Salpetersäure hinzu, bis eine bleibende milchige Trübung entstand. Nun erwärmte ich vorsichtig auf der Astbestpappe. Sobald eben eine Reaktion der Salpetersäure auf das Toluid wahrgenommen wurde, kühlte ich die Lösung gut ab und trug sie dann in Wasser ein. Es fiel ein voluminöser, citronengelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen bei niedriger Temperatur getrocknet wurde. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirten feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 247° aus. Eine qualitative Prüfung auf Schwefel hatte ein negatives Resultat: Es lag also die bereits oben beschriebene Nitroverbindung des Paratoluids vor.

Einwirkung von Brom auf Thiophosphorsäureparatoluid.

In analoger Weise bildet sich beim Kochen des Thiophosphorsäureparatoluidid mit Brom und Wasser die Tribromverbindung des Orthophosphorsäureparatoluids.

Das mit Alkohol ausgekochte Einwirkungsprodukt von Brom auf das Paratoluid der Thiophosphorsäure wurde in Eisessig gelöst, aus welchem ein farbloser Körper vom Schmelzpunkt 221° C. auskrystallisirte. Die Verbindung ist frei von Schwefel, wie eine qualitative Prüfung ergab.

Brombestimmung: 0,260 gr. angewandter Substanz ergaben 0,2435 gr. AgBr, entsprechend einem Gehalt von **39,85 % Br.**

Auf Phosphorsäuretribromtoluidid

berechnet: 39,66 % Br.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die gebildete Bromverbindung das Orthophosphorsäuretribromparatoluid ist.

Verhalten des α-Naphtylamin gegen Phosphoroxychlorid.

Schon im Jahre 1857 erhielt H. Schiff[1]) durch Erhitzen von Naphtylamin und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. eine Verbindung, die er mit dem Namen „Trinaphtylphosphamid" belegte. Da H. Schiff indessen unterlassen, die Verbindung zu charakterisiren, so hielt ich es für nicht uninteressant, eine nähere Untersuchung der Substanz vorzunehmen.

Ich verfuhr bei Darstellung des Phosphorsäure-α-Naphtylamids nicht nach den Angaben Schiff's, sondern schlug den bequemeren Weg, analog den obigen Methoden zur Darstellung der Toluide, ein.

[1]) Annalen 101. S. 303.

57,0 gr. (6 Mol.) α-Naphtylamin erhitzte ich im Erlenmeyer'schen Kolben zum Schmelzen und liess am Rückflusskühler allmählich 10 gr. (1 Mol.) Phosphoroxychlorid zufliessen.

Die Masse erstarrt schon während des Eintropfens, weshalb es nöthig ist, dieselbe mit der Flamme in Fluss zu erhalten.

Nachdem alles Phosphoroxychlorid eingetragen, erhitzte ich den Kolbeninhalt bis zur Siedetemperatur und liess erkalten. Die erkaltete feste Masse wurde in Eisessig gelöst, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis in dem Waschwasser in der Kälte keine Abscheidung des schwer löslichen, salzsauren Naphtylamins mehr stattfand.

Beim Kochen mit Wasser schmolz die bräunliche Masse zusammen und nahm die Beschaffenheit eines zähen Oeles an, erstarrte jedoch in der Kälte wieder. Sie wurde zerrieben, getrocknet und in Eisessig gelöst.

Das Phosphorsäure-α-Naphtylamid krystallisirt hieraus in anfangs hellvioletten, durch Umkrystallisiren farblosen, in dichten, strahligen Büscheln anschiessenden Nadeln aus.

Verbrennung: 0,212 gr. angewandter Substanz ergaben 0,591 gr. CO_2 und 0,099 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **76,02 % C.** und **5,18 % H.**

Stickstoffbestimmung: 0,4025 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0357 gr. N, entsprechend einem Gehalt von **8,86 % N.**

Berechnet:	Gefunden:
C 76,11	76,02 %
H 5,07	5,18 %
N 8,87	8,86 %

Die so als Orthophosphorsäure-α-Naphtylamid erkannte, der Formel $O \cdot P(NHC_{10}H_7)_3$ entsprechende Verbindung bildet farblose, spiessförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 216° C. Sie ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge. Konzentrirte Salzsäure zerstört in der Kochhitze die Verbindung zum Theil, indem salzsaures Naphtylamin und Phosphorsäure gebildet werden.

Der Verlauf der Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$6\,C_{10}H_7NH_2 + POCl_3 = O:P(NH \cdot C_{10}H_7)_3 + 3\,C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl.$$

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf α-Naphtylamin.

Aus einem Scheidetrichter liess ich in 60,0 gr. (6 Mol.) verflüssigtes α-Naphtylamin langsam 12.0 gr. Phosphorsulfochlorid eintropfen. Es machte sich eine starke Reaktion unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Ich erhitzte den Kolbeninhalt bis zur völligen Verflüssigung der während des Eintropfens erstarrten Masse, zertrümmerte den Kolben nach dem Erkalten, pulverte den Inhalt und kochte die gelbe stark nach Schwefelwasserstoff riechende Masse mit salzsäurehaltigem Wasser aus, wobei sie dickflüssig wurde und Schwefelwasserstoff entwickelte. Nachdem der Rückstand möglichst befreit war von salzsaurem Naphtylamin, wurde derselbe in kochendem Eisessig gelöst. Es krystallisiren daraus durchsichtige

spiessförmige Nadeln, welche, anfangs schwefelhaltig, nach fünfmaligem Umkrystallisiren von Schwefel frei waren und den Schmelzpunkt 216° C. zeigten.

Es hatte sich also das dem Anscheine nach zuerst gebildete Thiophosphorsäure-α-Naphtylamid in das Orthophosphorsäure-α-Naphtylamid umgewandelt, wie Schmelzpunkt und Krystallform erkennen lassen:

$$S:P:(NH\cdot C_{10}H_7)_3+H_2O$$
$$=O:P:(NH\cdot C_{10}H_7)_3+H_2S.$$

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf β-Naphtylamin.

Um zu dem Phosphorsäure-β-Naphtylamid zu gelangen, schmolz ich 57,0 gr. (6 Mol.) β-Naphtylamin und tropfte dazu am Rückflusskühler 10,0 gr. (1 Mol.) Phosphoroxychlorid.

Die beiden Körper wirken unter Zischen und starker Temperaturerhöhung aufeinander ein, indem dabei die ganze Masse erstarrt.

Ich erhielt das wieder verflüssigte Gemisch einige Minuten im Sieden, zertrümmerte den Kolben, zerrieb dessen Inhalt und kochte die gepulverte Masse wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis sich aus dem erkalteten Waschwasser kein schwerlösliches salzsaures β-Naphtylamin mehr ausschied. — Endlich trocknete ich die gelbliche Substanz und löste sie in kochendem Eisessig.

Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem aus feinen, weissen, baumförmig ausschiessenden Blättchen bestehenden Krystallbrei.

Durch mehrfaches Umkrysallisiren gereinigt, zeigte das Salz schliesslich den constanten Schmelzpunkt 170° C.

Das Orthophosphorsäure - β - Naphtylamid $O \cdot P(NHC_{10}H_7)_3$ bildet weisse, sehr lockere Blättchen, welche sich in kochendem Eisessig, Aether und Alkohol schwer lösen und von Wasser, Benzol, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge nicht aufgenommen werden.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich etwas salzsaures β-Naphtylamin und Phosphorsäure, während der grösste Theil der Verbindung unverändert bleibt. Die alkoholische und ätherische Lösung des β-Naphtylamides ist durch prachtvoll violette Fluorescenz ausgezeichnet.

Verbrennung: 0,1835 gr. angewandter Substanz ergaben 0,511 gr. CO_2 und 0,0862 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von **75,94 % C.** und **5,20 % H.**

Stickstoffbestimmung: 0,386 gr. angewandter Substanz ergaben 0.03306 gr. N. entsprechend einem Gehalt von **8,56 % N.**

Berechnet:	Gefunden:
C 76,11	75,94 %
H 5,07	5,20 %
N 8,87	8,56 %.

Der Verlauf der Reaktion ist derselbe, wie bei Phosphorsäure-α-Naphtylamid angegeben.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf β-Naphtylamin.

12,0 gr. Phosphorsulfochlorid liess ich aus einem Scheidetrichter in 60 gr. geschmolzenes β-Naphtylamin eintropfen und erhitzte die alsbald erstarrende Masse bis zur Verflüssigung.

Das nach Zertrümmung des Kolbens mit Wasser ausgekochte Einwirkungsprodukt blieb fest und war erst durch lang andauerndes Kochen mit Eisessig in Lösung überzuführen.

Wieder machte sich bei der Darstellung ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, und der bei dem Kochen abdestillirte Eisessig war stark schwefelwasserstoffhaltig.

Die aus dem Lösungsmittel ausgeschiedenen gelben Blättchen, die die ganze Flüssigkeit erstarren machten, wurden wiederholt umkrystallisirt und zeigten schliesslich den Schmelzpunkt 170 ° C., durch eine qualitative Prüfung konnte keine Spur Schwefel ermittelt werden.

Also auch hier hatte sich das vielleicht anfänglich gebildete Thiophosphorsäure-β-Naphtylamid bei Gegenwart von Wasser in die entsprechende Sauerstoffverbindung umgewandelt.

Di-α-Naphtylamidoorthophosphorsäure.

Es liess sich vermuthen, dass bei Einwirkung eines Ueberschusses von Phosphoroxychlorid auf α-Naphtylamin eine der Di-Anilidophosphorsäure analoge Di-α-Naphtylamidophosphorsäure gebildet würde, und in der That glaube ich auch, diese Verbindung erhalten zu haben; wenngleich ich der sehr geringen Ausbeute wegen nicht im Stande war, dieselbe einer Analyse zu unterwerfen.

Ich trug zu 20,0 gr. Phosphoroxychlorid 55,0 gr. α-Naphtylamin ein, erhitzte das Gemisch am Rückflusskühler bis zum Schmelzen, zertrümmerte nach dem Erkalten den Kolben, zerrieb den Inhalt und kochte ihn mit Wasser aus, bis aus dem erkalteten Waschwasser kein salzsaures Salz mehr krystallisirte.

Schliesslich behandelte ich die zähe gewordene Masse wiederholt mit heisser Natronlauge, um das entstandene Chlorid der Säure in das lösliche Natriumsalz überzuführen.

Aus der kalt abfiltrirten Lauge schieden sich, beim Uebersättigen mit Salzsäure, gelbliche Flocken aus, welche ich auf einem Filter sammelte, auswusch, von neuem in Ammoniak löste und wieder ausfällte.

Nach dem Trocknen bildet die Verbindung ein bräunliches Pulver, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, von Natronlauge und Sodalösung aber leicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 197° C.

Ein Versuch, grössere Mengen der Säure zu erzielen durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorid auf die ätherische Lösung des α-Naphtylamins, war ohne Erfolg.

Di-β-Naphtylamidoorthophosphorsäure.

Auch von dieser Verbindung konnten nur ganz minimale, zur Analyse nicht ausreichende Mengen erhalten werden.

Ich liess, wie oben, 55,0 gr. β-Naphtylamin auf 20,0 gr. Phosphoroxychlorid einwirken, erhitzte das Gemisch bis zum Schmelzen, kochte den Kolbeninhalt wiederholt mit Wasser aus und führte dann das gebildete Säurechlorid in das lösliche Natriumsalz über durch wiederholtes Behandeln mit heisser Natronlauge.

In dem Filtrat fiel durch Uebersättigen der Lauge mit Salzsäure ein flockiger Niederschlag aus, den ich nach dem Lösen in Ammoniak von neuem durch Salzäure zur Fällung brachte.

Er bildete nach dem Trocknen ein hellorangefarbenes Pulver, welches sich leicht in Natronlauge und Sodalösung auflöste, in Wasser jedoch und verdünnten Säuren unlöslich war. — Der Schmelzpunkt der Di-β-Naphtylaminphosphorsäure liegt bei ca. 150 ° C.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Monoäthylanilin.

Die in Obigem behandelten Verbindungen enthalten sämmtlich noch die Gruppe NH, haben also noch ein vertretbares Wasserstoffatom.

Es entstand nun die Frage, ob Anilide darstellbar seien, welche den tertiären Aminen entsprächen, in denen also sämmtliche Wasserstoffatome am Stickstoff substituirt wären.

Um zu einer solchen Verbindung zu gelangen, ging ich von Monoäthylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus, in welchem ja nur noch ein H Atom zu vertreten werden braucht.

50,0 gr. (6 Mol.) dieser Verbindung mischte ich mit 10,2 gr. (1 Mol.) Phosphoroxychlorid, wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit eintrat, sodann hielt ich das Gemisch am Rückflusskühler 2 Stunden im Sieden. Nach dieser Zeit hat die erkaltete, bräunliche Masse die Consistenz eines dicken Syrups.

Giesst man die durch Alkohol etwas flüssig gemachte Substanz in Wasser, so scheidet sich ein gelblicher, sehr voluminöser Körper aus, der aber, wie ich durch mehrere Analysen nachwies, keine einheitliche Substanz ist. Auch konnte aus ihm auf keine Weise ein krystallisirendes Salz erhalten werden.

Bei einem zweiten Versuche schieden sich nach 5 Tagen aus dem bei Seite gestellten Einwirkungsprodukt direkt Krystalle aus. Ich sammelte dieselben, wusch sie mit Alkohol und Aether ab und krystallisirte sie aus Alkohol um.

Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 149° C. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Benzol, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Verbrennung: 0,126 gr. angewandter Substanz ergaben 0,326 gr. CO_2 und 0,085 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von

70,562 % C. und **7,40 % H.**

Auf die Formel $O \cdot P(N \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5)_3$ **berechnet**: **70,76 % C.** und **7,37 % H.**

Es hatte sich demnach in der That das erwartete **Orthophosphorsäureäthylanilid** gebildet und zwar nach folgender Formel:

$$6\,C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 + POCl_3 = OP(N \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5)_3 + 3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HCl.$$

Die Ausbeute an Anilid war eine sehr geringe (0,3 gr.), auch scheint die Bildung desselben an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft zu sein; wenigstens schieden sich aus einem anderen Versuch erst nach 6 Monaten Krystalle aus.

Aus Monomethylanilin, welches sich im Uebrigen bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid ähnlich verhielt, gelang es mir nicht, Krystalle zu erzielen.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Michaelis spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für das grosse Interesse, welches er alle Zeit meinen Arbeiten entgegenzubringen die Güte hatte.